

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-138502

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/031
C07D491/147
C09B 57/00
C09K 3/00

(21)Application number : 08-202710

(71)Applicant : NIPPON KANKO SHIKISO
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 26.06.1996

(72)Inventor : SATSUKI MAKOTO
MITEKURA HIROFUMI
SUGA SADAJI
YASUI SHIGEO

(30)Priority

Priority number : 07195698 Priority date : 27.06.1995 Priority country : JP

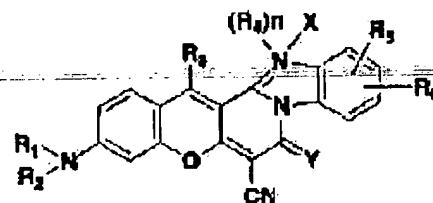
(54) BENZOPYRAN RING CONDENSED COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compd. having photosensitizing ability to visible light in a wide wavelength region by imparting a specified structure.

SOLUTION: This compd. has a structure represented by the formula, etc., has photosensitizing ability to visible light of $\geq 500\text{nm}$ wavelength and is very useful as a

sensitizer at the time of polymerizing a photopolymerizable compd. with visible light. In the formula, each of R1 and R2 is straight chain or branched alkyl or alkyl having a substituent, one or both of R1 and R2 may form a cyclic structure such as a 5- or 6-membered ring in combination with a benzene ring to which N bonding to R1 and R2 bonds, R3 is H, etc., R4



is methyl, etc., each of R5 and R6 is H, etc., X is a monovalent residue of an acid such as CH₃SO₄, Y is NH or O, (n) is 0 or 1, and in the case of n=0, R4 and X do not exist.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the benzo pyran ring condensation compound which shows photosensitization ability to the new benzo pyran ring condensation compound, division, and the light with a wavelength of 500nm or more.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the object for ** of the photopolymerization comes to be carried out in various fields, and the use has attained to even a printing field like a paint or printing ink, the printed circuit board, the VLSI, and an electronic field still like hologram record. Photopolymerization uses the property in which a photopolymerization nature compound generates a photopolymerization object by optical irradiation. Generally the photopolymerization nature compound showed susceptibility to ultraviolet rays, and the ultraviolet-region oscillation line of the g line, i line, or the high power argon laser of a mercury-vapor lamp etc. was used for the light source. [However, recently in connection with the image recording technology using visible laser light having been developed, the need of the constituent which can be photopolymerized by the light is increasing.]

[0003] Since a photopolymerization nature compound shows susceptibility to ultraviolet rays as above-mentioned, if the polymerization of this tends to be carried out by the light, use of a photosensitizer will become an indispensable technical element. As a property which a photosensitizer is expected, that the absorbancy index in record light wave length is large, that the photosensitization of the various photopolymerization nature compounds can be carried out, that sensitization efficiency is high, excelling in the compatibility of the solubility over a solvent and

other combination components, excelling in preservation stability, etc. are mentioned.

[0004] By the way, in the constituent for photopolymerization with which image recording is presented, a photopolymerization nature compound, a polymerization initiator, a binder resin, etc. are usually blended in addition to a photosensitizer. Components other than a photosensitizer are chosen from various material according to each use. In order to specifically obtain the constituent which has a desired property, components other than a photosensitizer are determined first, next, sensitivity is high to visible record light, and the method of sorting out the photosensitizer which moreover carries out sensitization of the photopolymerization nature compound efficiently is adopted. As a well-known photosensitizer, the methylene-blue derivative indicated by the coumarin compound and JP,64-33104,A which were indicated by the merocyanine coloring matter indicated by JP,54-151024,A, the cyanine dye indicated by JP,58-29803,A, the stilbene derivative indicated by JP,59-56403,A, and JP,63-23901,A is mentioned, for example. There is nothing that each of these photosensitizers has merits and demerits, is in the constituent for photopolymerization which consists of various components, and can always demonstrate the above properties, and most things which show good photosensitization ability especially to the light with a wavelength of 500nm or more are not known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The first technical problem of this invention is in view of this situation to offer the compound in which photosensitization ability is shown to the light with a wavelength of 500nm or more.

[0006] Furthermore, the second technical problem of this invention is to offer the use as a photosensitizer of this compound.

[0007] In addition, the third technical problem of this invention is to offer the constituent for photopolymerization which comes to contain this compound as a photosensitizer.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's inquiring wholeheartedly that many above-mentioned technical problems should be solved, a series of benzo pyran ring condensation compound guided from a 3-benzimidazolyl-2-imino coumarin compound showed photosensitization ability to the light with a wavelength of 500nm or more, and found out that it was very useful as a sensitizer at the time of carrying out the polymerization of the photopolymerization nature

compound by the light.

[0009] That is, this invention solves the first technical problem of the above by the benzo pyran ring condensation compound which has photosensitization ability to the light with a wavelength of 500nm or more.

[0010] this invention solves the second technical problem of the above by the photosensitizer which comes to contain this benzo pyran ring condensation compound.

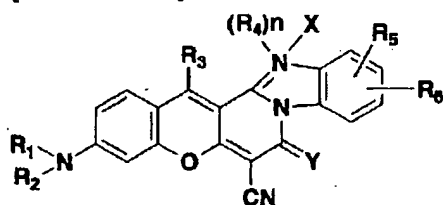
[0011] this invention solves the third technical problem of the above with the constituent for photopolymerization which comes to contain the benzo pyran ring condensation compound concerned as a photosensitizer.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Explanation of the gestalt of operation of this invention bases this invention on discovery of the new benzo pyran ring condensation compound which shows photosensitization ability to the light with a wavelength of 500nm or more. As long as, as for the benzo pyran ring condensation compound as used in the field of this invention, it shows photosensitization ability to the light of this wavelength region, its source and origin, and the manufacture method are not asked. As an example of the desirable benzo pyran ring condensation compound by this invention, what has the structure shown in following ** 1 is mentioned, for example.

[0013]

[Formula 1]



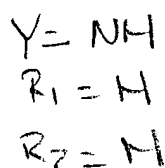
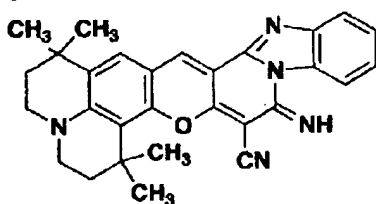
[0014] As an alkyl group which R1 and R2 shall mean the alkyl group which has the shape of a straight chain, branching, or a substituent in ** 1, respectively, and has the shape of a straight chain, and branching For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, an isobutyl machine, 1-methylpropyl machine, a pentyl machine, a hexyl machine, a heptyl machine, an octyl machine, Alkyl groups, such as a nonyl machine, a decyl group, dodecyl, and an octadecyl machine, as an alkyl group which has a substituent again For example, a 2-butoxy ethyl group, a 2-(2-ethoxy) ethoxy ethyl group, 6-BUROMO hexyl machine, 2-carboxy ethyl group, 3-sulfoxy propyl group, 4-sulfoxy butyl, 2-hydroxyethyl machine, a phenylmethyl machine, a

4-butoxy phenylmethyl machine, 4-buthylphenyl methyl group, etc. are mentioned. In addition, both R1, and R both [one side or] may combine with the benzene ring which those united nitrogen atoms combine, and they may form cyclic structures, such as 5 members or a six membered ring. The benzo pyran ring condensation compound R1 and whose R2 are the alkyl groups of six or more carbon numbers shows good solubility to various solvents, and has the feature that compatibility with other components in the constituent for photopolymerization is also good.

[0015] In the further-izing 1, R3 expresses carboxylate machines, such as a hydrogen atom, a halogen machine, a cyano group, a trifluoromethyl machine, a carboxyl group or an ethyl carboxyl group, a butyl carboxyl group, an octyl carboxyl group, 4-buthylphenyl carboxyl group, and 4-hexyl cyclohexyl carboxyl group. R4 expresses alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a butyl, an octyl machine, dodecyl, and an octadecyl machine, and R5 and R6 express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a halogen machine, a cyano group, a trifluoromethyl machine, or the sulfoxy machine, respectively. X -- monovalent acid residues including CH₃SO₄, C₂H₅SO₄, p-CH₃C₆H₄SO₃, Br, I, BF₄, PF₆ and ClO₄, and 3(C₆H₅)BC₄H₉ -- moreover, Y expresses NH basis or O However, n is an integer chosen from 0 or 1, and when n is 0, neither R4 nor X exists. What has the structure shown in ** 5 or ** 15 as each benzo pyran ring condensation compound, for example is mentioned.

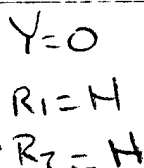
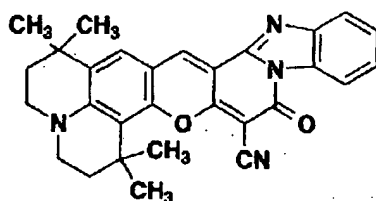
[0016]

[Formula 5]



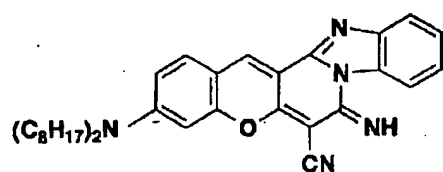
[0017]

[Formula 6]



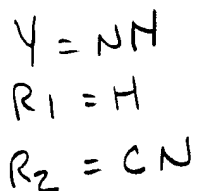
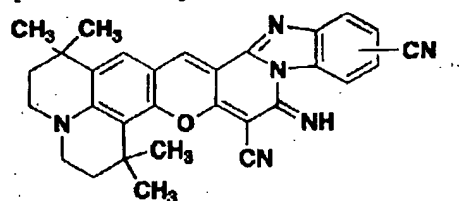
[0018]

[Formula 7]



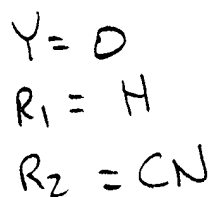
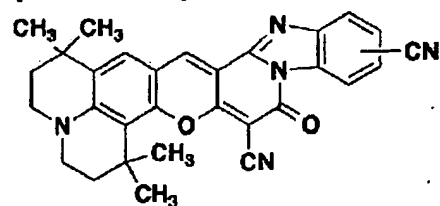
[0019]

[Formula 8]



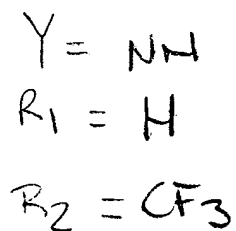
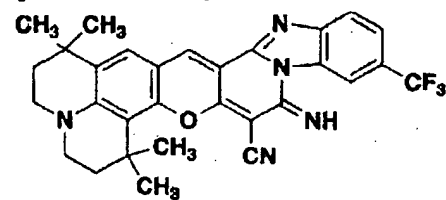
[0020]

[Formula 9]



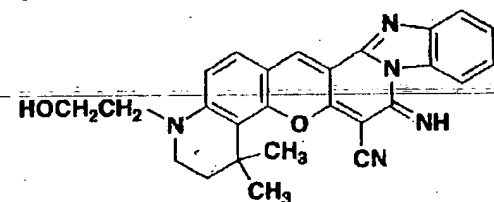
[0021]

[Formula 10]



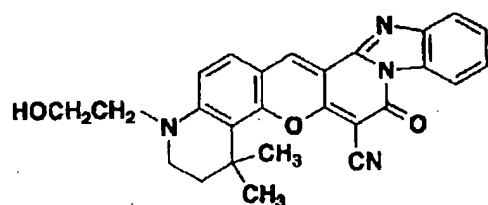
[0022]

[Formula 11]



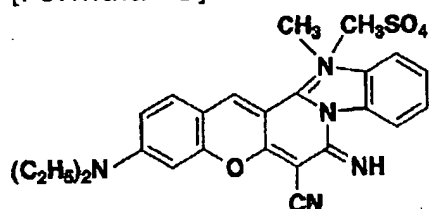
[0023]

[Formula 12]



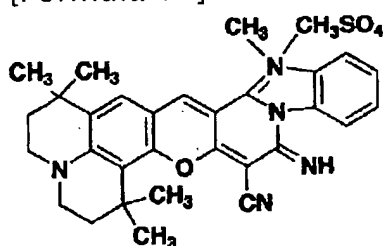
[0024]

[Formula 13]



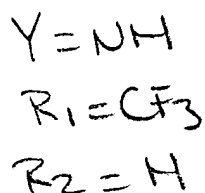
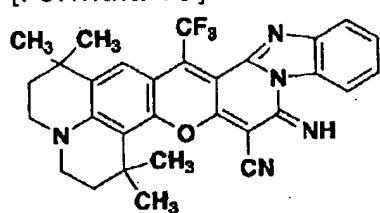
[0025]

[Formula 14]



[0026]

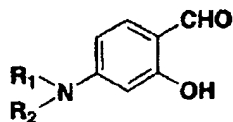
[Formula 15]



[0027] This benzo pyran ring condensation compound is usually prepared by chemosynthesis. The benzimidazole derivative of the structure shown in ** 17 which has a proper substituent is made to react to the salicylaldehyde of the structure shown in ** 16 which generally has a proper substituent, and the imino coumarin derivative which has the basic skeleton shown in ** 18 is obtained. And if MARONO nitril etc. is made to react to this, using this imino coumarin derivative as intermediate field, the benzo pyran ring condensation compound made into the purpose will be obtained. In addition, this synthetic method is indicated by the German country patent public presentation No. 2,253,538 specification etc., for example.

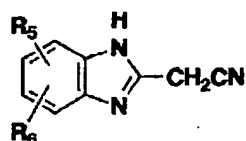
[0028]

[Formula 16]



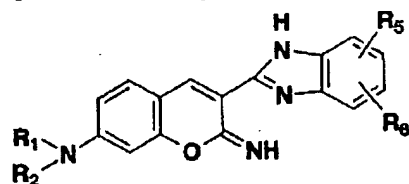
[0029]

[Formula 17]



[0030]

[Formula 18]



[0031] Since the benzo pyran ring condensation compound of this invention shows photosensitization ability to the light with a wavelength of 500nm or more as above-mentioned, it is very useful as a photosensitizer at the time of irradiating a photopolymerization nature compound and making it photopolymerize the light of this wavelength region. The photosensitizer by this invention is usually used with the gestalt as a constituent with a photopolymerization nature compound, a photopolymerization initiator, and a binder resin. However, there is also a gestalt which does not contain a binder resin depending on a use.

[0032] Usual monomer, oligomer, prepolymers, and those mixture which has photopolymerization nature as a photopolymerization nature compound are used, and these usually have at least one ethylene nature double bond in the molecule. As each photopolymerization nature compound, ethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, ethylene glycol dimethacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritoltrimetaacrylate, polyester methacrylate, polyurethane methacrylate, epoxy methacrylate, etc. are mentioned, for example.

[0033] As a photopolymerization initiator, there are organic peroxide, 2 and 4, 6-TORIKURORO methyl-s-triazine, benzoin alkyl ether, a screw imidazole, an iron-allene complex, a titanocene compound, N-phenylglycine, a diphenyliodonium salt, etc., for example. The peroxy ester which contains G t-butyl JIPA oxy-isophthalate

and 3, 3', 4, and a 4'-tetrakis (t-butyl dioxy carbonyl) benzophenone as an example of organic peroxide, The dialkyl peroxide containing 2, the 5-dimethyl -2, a 5-screw (t-butyl dioxy)-3-hexane, and G t-butyl peroxide, The hydronalium peroxide containing 2, the 5-screw (hydronalium peroxy) -2, 5-dimethyl hexane, and t-butyl hydronalium peroxide, Butyl -4, 4-screw (t-butyl dioxy) barricade rate and 1, and 1-screw (t-butyl dioxy) - 3, 3, the peroxy acetal containing a 5-trimethyl cyclohexane, and the ketone peroxide containing an ethyl methyl ketone are mentioned. If needed, these are combined suitably and used.

[0034] As each binder resin, Polly N vinylpyrrolidone, a polyvinyl acetate, a polyvinyl butyral, a polyvinyl carbazole, polystyrene, polymethylmethacrylate, a polyethylene oxide, polybutylmethacrylate, a styrene-maleate, a polymethylmethacrylate-methacrylic-acid system, a Polly N vinylpyrrolidone-glycidyl methacrylate system resin, etc. are mentioned, for example that a binder resin should just usually use a general thing.

[0035] the photosensitizer by this invention -- the benzo pyran ring condensation compound concerned -- one sort or two sorts or more -- containing -- becoming -- usually -- a photopolymerization initiator -- receiving -- 0.1 or 10 weight sections -- desirable -- 0.5 or 5 weight ***** therefore, the constituent for photopolymerization which comes to contain the photosensitizer of this invention -- the photosensitizer 1 weight section -- receiving -- a photopolymerization nature monomer -- 1 or the 1,000 weight sections -- desirably, further, 500 weight sections content of the binder resin is desirably carried out to the 1,000 weight sections, and it is prepared 10 or 500 weight *****, and if needed You may blend well-known plasticizers including the saturation or the unsaturation carboxylate which contains the thermal polymerization inhibitor of quinone systems, such as hydroquinone, pyrogallol, 2, and 6-G t-butyl-p-cresol, or a phenol system, a phthalic ester, and an adipate in addition to it if needed. In addition, there is also no polymerization method and, especially as for a limit, it can apply both a well-known optical radical polymerization method and an optical ionic polymerization method.

[0036] Hereafter, based on an example, it explains about the gestalt of operation of this invention.

[0037]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 1 -ization 5] 2-cyano methyl benzimidazole 23.3g, and 1, 1, 7, 7 - Tetramethyl-8-hydroxy-9-YURORIJIRU aldehyde 40.6g was dissolved in ethyl alcohol 200ml, piperidine 11ml was added and heating reflux was carried out for 24 hours. The

reactant was cooled to the room temperature and the crystal which deposits was separated. 22.1g of intermediate fields which wash with ethyl alcohol and are expressed with ** 19 was obtained.

[0038] this crystal -- 8.3g -- taking -- MARONO nitril -- 1.3g -- adding -- ethyl alcohol 80ml -- after carrying out heating reflux in inside for 12 hours, it cooled to the room temperature and the crystal which deposits was separated It recrystallized under chloroform and 8.0g of ** green crystals shown in ** 5 was obtained.

[0039] The melting point of the compound shown in ** 5 is 255 to 260 degree C, and showed the absorption maximum to the wavelength of 564nm in the methylene chloride. The ¹HNMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta (TMS, ppm) 8.39 (1H, s), 7.57-7.18 (5H, m), 3.61-3.22 (4H, m), 2.01-1.25 (16H, m).

[0040] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0041]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 2 -ization 6] After heating 6g of compounds shown in ** 5 obtained by the method of an example 1 for 24 hours and making them react at 100 degrees C among 50ml of concentrated hydrochloric acids, it cooled to the room temperature, and caustic-alkali-of-sodium solution was added to the reactant 10%, and it neutralized. After it separated the crystal which deposited and distilled water washed, when the silica gel column chromatography refined and it recrystallized from N.N-dimethylformamide, 2.5g of dark brown crystals shown in ** 6 was obtained.

[0042] The melting point of the compound shown in ** 6 is 320 to 326 degree C, and showed the absorption maximum to the wavelength of 568nm in the methylene chloride. The ¹HNMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta (TMS, ppm) 8.46 (1H, s), 7.80-7.28 (5H, m), 3.74-3.25 (4H, m), 2.1-1.20 (16H, m).

[0043] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0044]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 3 -ization 7] The intermediate field which 4-N,N-dioctylamino salichlaldehyde is made to react like an example 1, and are expressed in ** 20 as 2-cyano methyl bends imidazole were obtained, and the compound which is subsequently made to react with MARONO nitril and is expressed with ** 7 was obtained.

[0045] The melting point of the compound shown in ** 7 is 160 to 162 degree C, and showed the absorption maximum to the wavelength of 552nm in the methylene chloride. The ¹HNMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta (TMS, ppm) -- 8.8 (1H, m), 8.4 (1H, s), and 7.9- 7.7 (1H, m) and 7.6 -7.2 (3H, m), 6.7-6.4 (2H, m), 3.5-3.1 (4H, m), 2.0-1.1 (24H, m), and 1.1-0.7 (6H, m)

[0046] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0047]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 4 -ization 8] The intermediate field which a 1, 1, 7, and 7-tetramethyl-8-hydroxy-9-YURORIJIRU aldehyde is made to react like an example 1, and are expressed in ** 21 as a 5-cyano-2-cyano methyl bends imidazole were obtained, and the compound which is subsequently made to react with MARONO nitril and is expressed with ** 8 was obtained.

[0048] The melting point of the compound shown in ** 8 is 290 to 293 degree C. By HPLC, if two peaks of 1 to 1 are shown and the absorption spectrum of each peak is measured, it is completely the same, and the absorption maximum was shown in 568nm (inside of a methylene chloride). The ¹HNMR spectrum in the inside of DMSO-d₆ is as follows. delta (TMS, ppm) -- 9.1 (0.5H, d) and 8.91 (0.5H --) d), and 8.4 (0.5H, s), 8.3 (1.5H, br) and 8.0 (0.5H --) d), and 7.8 (0.5H, d), 7.6 (0.5H, dd) and 7.6 (0.5H --) dd), 7.3 (0.5H, s) and 7.2 (0.5H, s), 3.6-3.4 (4H, m), 2.0-1.8 (4H, m), 1.7 (3H, s), 1.7 (3H, s), 1.4 (6H, s). It is considered from the result of an absorption spectrum and ¹HNMR that this compound is the mixture of 1 to 1 of the isomer which the cyano group combined with the 5th place or the 6th place.

[0049] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0050]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 5 -ization 9] The compound shown in ** 8 obtained by the method of an example 4 was made to react among a concentrated hydrochloric acid like an example 2, and the compound expressed with ** 9 was obtained.

[0051] The melting point of the compound shown in ** 9 is 350 degrees C or more. By HPLC, when two peaks of 1 to 1 were shown and the absorption spectrum of each peak was measured, it is completely the same and the absorption maximum was

shown in 565nm (inside of a methanol). The ¹H NMR spectrum in the inside of DMSO-d₆ is as follows. delta(TMS, ppm) 9.3–7.5 (6H, m), 3.6–3.4 (4H, m), 2.0–1.2 (16H, m). It is considered from the result of an absorption spectrum and ¹H NMR that this compound is the mixture of 1 to 1 of the isomer which the cyano group combined with the 5th place or the 6th place.

[0052] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0053]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 6 -ization 10] The intermediate field which a 1, 1, 7, and 7-tetramethyl-8-hydroxy-9-YURORIJIRU aldehyde is made to react like an example 1, and are expressed in ** 22 as a 2-cyano methyl-5-trifluoromethyl bends imidazole were obtained, and the compound which is subsequently made to react with MARONO nitril and is expressed with ** 10 was obtained.

[0054] The melting point of the compound shown in ** 10 is 268 to 272 degree C, and showed the absorption maximum to the wavelength of 565nm in the methylene chloride. The ¹H NMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta (TMS, ppm) 9.1–7.3 (6H, m), 3.7–3.2 (4H, m), 2.2–1.2 (16H, m).

[0055] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0056]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 7 -ization 11] 2-cyano methyl benzimidazole, and 4, 4-dimethyl-6-formyl-5-hydroxy-1-hydroxyethyl - The intermediate field which 1, 2, 3, and 4-tetrahydroquinoline is made to react like an example 1, and are expressed with ** 23 were obtained, and the compound which is subsequently made to react with MARONO nitril and is expressed with ** 11 was obtained.

[0057] The melting point of the compound shown in ** 11 is 234 to 235 degree C, and showed the absorption maximum to the wavelength of 547nm in the methylene chloride. The ¹H NMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta (TMS, ppm) 8.7 (1H, d), 8.6 (1H, S), 7.7 (1H, d), 7.6 (1H, d), 7.3 (2H, m), 6.9 (1H, d), 3.8 (4H, m), 3.5 (2H, m), 1.9 (2H, m), 1.6 (6H, s).

[0058] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the

light to a photopolymerization nature compound.

[0059]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 8 -ization 12] The compound shown in ** 11 obtained by the method of an example 4 was made to react among a concentrated hydrochloric acid like an example 2, and the compound expressed with ** 12 was obtained.

[0060] The melting point of the compound shown in ** 12 is 310 degrees C or more, and showed the absorption maximum to the wavelength of 554nm in the methylene chloride. The ¹HNMR spectrum in the inside of DMSO-d₆ is as follows. delta (TMS, ppm) 8.7 (1H, d), 8.6 (1H, s), 7.7 (1H, d), 7.6 (1H, d), 7.3 (2H, m), 6.9 (1H, d), 3.8 (4H, m), 3.5 (2H, m), 1.9 (2H, m), 1.6 (6H, s).

[0061] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0062]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 9 -ization 13] Heating churning of the compound and dimethyl sulfate which are shown by ** 24 was carried out at 120 degrees C for 5 hours. The acetone after cooling was added to the room temperature, and the deposit crystal was separated after churning. After the silica gel column chromatography refined, the compound which recrystallizes with an acetone and is expressed with ** 13 was obtained.

[0063] The melting point of the compound shown in ** 13 is 235 degrees C, and showed the absorption maximum in the methanol to the wavelength of 556nm. The ¹HNMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta(TMS, ppm) 9.2-6.4 (9H, m), 5.1-4.1 (4H, m), 4.5 (3H, s), 3.7 (3H, s), 1.3 (6H, t).

[0064] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

~~[0065]~~

~~[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 10 -ization 14] The compound which reacts the compound and dimethyl sulfate which are shown by ** 5 like an example 9, and is expressed with ** 14 was obtained.~~

[0066] The melting point of the compound shown in ** 14 is 185 to 255 degree C, and showed the absorption maximum in the methanol to the wavelength of 566nm. The ¹HNMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. delta(TMS, ppm)

9.2– 7.7 (6H, m), 4.6 (1H, s), 3.7–3.6 (7H, m), and 2.0–1.3 (16H, m)

[0067] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0068]

[Composition of the benzo pyran ring condensation compound shown by the example 11 -ization 15] 2-cyano methyl benzimidazole and 8-hydroxy - The intermediate field which 4, 4, 7, and 7-tetramethyl-9-truffe RUORO acetyl YURORIIN is made to react like an example 1, and are expressed with ** 25 were obtained, and the compound which is subsequently made to react with MARONO nitril and is expressed with ** 15 was obtained.

[0069] The melting point of the compound shown in ** 15 is 185 to 190 degree C, and showed the absorption maximum to the wavelength of 585nm in the methylene chloride. The ¹HNMR spectrum in the inside of heavy chloroform is as follows. 1.7 (3H, s) delta (TMS, ppm) 8.6 (1H, d), 7.6 (1H, s), 7.4 (1H, d), 7.2 (1H, t) and 7.0 (1H, t), 3.4–3.3 (4H, m), 1.9–1.7 (4H, m), 1.2 (3H, s).

[0070] The benzo pyran ring condensation compound of this example is useful as a photosensitizer at the time of irradiating and carrying out the polymerization of the light to a photopolymerization nature compound.

[0071]

[The constituent for example 12 photopolymerization] the ethylcellosolve 900 weight section -- as a photopolymerization nature monomer -- pentaerythritol acrylate -- as the 100 weight sections and a binder resin -- an acrylic-acid-methacrylic-acid copolymer -- the 100 weight sections -- and It 8-weight-section[each]-****. 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod (tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone as a photopolymerization initiator Furthermore, 3 weight sections, in addition 11 kinds of constituents for photopolymerization were prepared for either of the benzo pyran ring condensation compound prepared by the example 1 or the method of 11 as a photosensitizer.

[0072] Next, after applying to the graining aluminum board which carried out surface treatment of this constituent uniformly according to the conventional method and making a photosensitive layer form, the polyvinyl alcohol layer was formed in the outside of a photosensitive layer that the polymerization prevention by oxygen should be prevented. And after having a 500W xenon LGT and exposing for 20 minutes, negatives were developed according to the conventional method. Simultaneously, it replaced with the benzo pyran ring condensation compound of this invention, the

system using a well-known coumarin system photosensitizer was prepared, a measure was taken like the above, and it considered as contrast. A result is shown in drawing 1 or 9.

[0073] The benzo pyran ring condensation compound of this invention became clear [the thing / say / about 400 or about 700nm] for which photosensitization ability is extremely shown to the light of a latus wavelength region / the place which does not show photosensitization ability only to the light whose well-known coumarin system photosensitizer is wavelength 380 or 540nm so that clearly from drawing 1 or 9. Especially the wavelength region 500nm or more by the side of long wavelength is a field without the practical satisfying photosensitizer. That the benzo pyran ring condensation compound of this invention shows photosensitization ability to the light of a latus wavelength region in this way greatly expands the width of face of selection of the component blended with the constituent for photopolymerization.

[0074]

[Effect of the Invention] As explained above, this invention is based on discovery of the new benzo pyran ring condensation compound which shows photosensitization ability to the light with a wavelength of 500nm or more. The benzo pyran ring condensation compound of this invention therefore, only not only in an Ar ion laser Are very useful as a photosensitizer at the time of irradiating a second harmonic, a He Ne laser, etc. of the light of this wavelength region, for example, a halogen lamp, and an YAG laser, and making them photopolymerize. For example, it uses these lights, in many fields including the PS plate for printing platemaking, the resist for printed circuit boards, a digital color proof, hologram record, optical cure adhesives, a paint, and the ink for printing, it has various uses.

[0075] It is invention with meaning with it. [this invention is invention to which **** also does the remarkable operation effect so, and great to contributing-to the field sincerity]

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

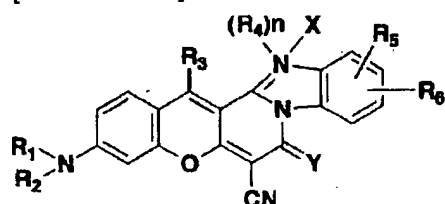
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Benzo pyran ring condensation compound which has photosensitization ability to the light with a wavelength of 500nm or more.

[Claim 2] Benzo pyran ring condensation compound according to claim 1 which has the structure shown in ** 1.

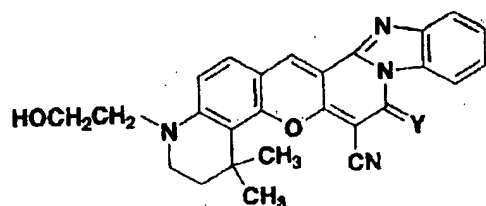
[Formula 1]



However, in ** 1, R1 and R2 express the alkyl group which has the shape of a straight chain, branching, or a substituent independently, respectively. Moreover, both R1, and R both [one side or] may combine with the benzene ring which those united nitrogen atoms combine, and they may form 5 members or a six membered ring. In R3, R5 and R6 shall express an acid residue with monovalent X for a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a cyano group, a trifluoromethyl machine, the sulfoxy machine, or a halogen machine, and, as for Y, R4 shall express [a hydrogen atom, a halogen machine, a cyano group, a trifluoromethyl machine, a carboxyl group, or a carboxylate machine] NH basis, O, or S for an alkyl group, respectively. Moreover, n is an integer chosen from 0 or 1, and when n is 0, neither R4 nor X exists.

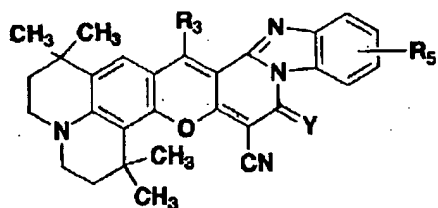
[Claim 3] Benzo pyran ring condensation compound according to claim 1 or 2 which has the structure shown in ** 2. However, Y shall express NH basis or O.

[Formula 2]



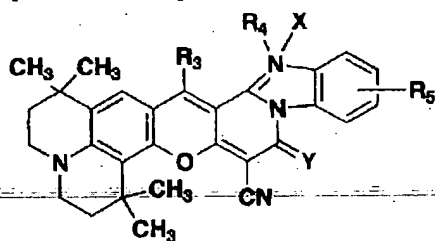
[Claim 4] Benzo pyran ring condensation compound according to claim 1 or 2 which has the structure shown in ** 3. However, in R3, R5 shall express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a cyano group, a trifluoromethyl machine, the sulfoxy machine, or a halogen machine, and Y shall express NH basis or O for a hydrogen atom, a halogen machine, a cyano group, a trifluoromethyl machine, a carboxyl group, or a carboxylate machine.

[Formula 3]



[Claim 5] Benzo pyran ring condensation compound according to claim 1 or 2 which has the structure shown in ** 4. However, in R4, R5 shall express an acid residue with monovalent X for a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a cyano group, a trifluoromethyl machine, the sulfoxy machine, or a halogen machine, and Y shall express [R3 / a hydrogen atom a halogen machine, a cyano group, a trifluoromethyl machine, a carboxyl group, or a carboxylate machine] NH basis or O for an alkyl group.

[Formula 4]



[Claim 6] The photosensitizer which comes to contain the benzo pyran ring condensation compound according to claim 1 to 5.

[Claim 7] The constituent for photopolymerization which comes to contain the benzo pyran ring condensation compound according to claim 1 to 5 as a photosensitizer.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-138502

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/031
C07D491/147
C09B 57/00
C09K 3/00

(21)Application number : 08-202710

(71)Applicant : NIPPON KANKO SHIKISO KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 26.06.1996

(72)Inventor : SATSUKI MAKOTO
MITEKURA HIROFUMI
SUGA SADAJI
YASUI SHIGEO

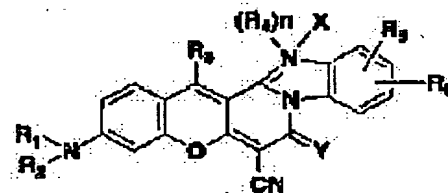
(30)Priority

Priority number : 07195698 Priority date : 27.06.1995 Priority country : JP

(54) BENZOPYRAN RING CONDENSED COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compd. having photosensitizing ability to visible light in a wide wavelength region by imparting a specified structure.

SOLUTION: This compd. has a structure represented by the formula, etc., has photosensitizing ability to visible light of $\sim 500\text{nm}$ wavelength and is very useful as a sensitizer at the time of polymerizing a photopolymerizable compd. with visible light. In the formula, each of R1 and R2 is straight chain or branched alkyl or alkyl having a substituent, one or both of R1 and R2 may form a cyclic structure such as a 5- or 6-membered ring in combination with a benzene ring to which N bonding to R1 and R2 bonds, R3 is H, etc., R4 is methyl, etc., each of R5 and R6 is H, etc., X is a monovalent residue of an acid such as CH_3SO_4 , Y is NH or O, (n) is 0 or 1, and in the case of $n=0$, R4 and X do not exist.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-138502

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/031			G 0 3 F 7/031	
C 0 7 D 491/147			C 0 7 D 491/147	
C 0 9 B 57/00			C 0 9 B 57/00	B
C 0 9 K 3/00			C 0 9 K 3/00	T

審査請求 未請求 請求項の数7 書面 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-202710

(22) 出願日 平成8年(1996)6月26日

(31) 優先権主張番号 特願平7-195698

(32) 優先日 平7(1995)6月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153096

株式会社日本感光色素研究所
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(72) 発明者 岸月 真

岡山県岡山市藤田錦566番139 株式会社日
本感光色素研究所内

(72) 発明者 見手倉 裕文

岡山県岡山市藤田錦566番139 株式会社日
本感光色素研究所内

(72) 発明者 菅 貞治

岡山県岡山市藤田錦566番139 株式会社日
本感光色素研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゾピラン環縮合化合物

(57) 【要約】

【課題】 広い波長域の可視光に対して光増感能を示す化合物を提供することを課題とする。

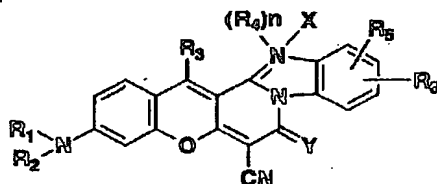
【解決手段】 波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示すベンゾピラン環縮合化合物と、そのベンゾピラン環縮合化合物を含んでなる光増感剤と、光増感剤としてそのベンゾピラン環縮合化合物を含んでなる光重合用組成物により解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長500nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物。

【請求項2】 化1に示す構造を有する請求項1に記載のベンゾピラン環縮合化合物。

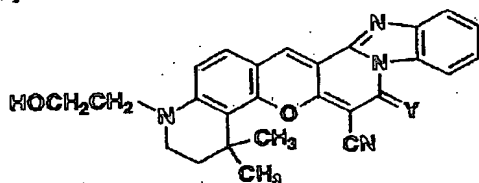
【化1】



ただし、化1において、R₁及びR₂はそれぞれ独立に直鎖状又は分枝若しくは置換基を有するアルキル基を表す。またR₁とR₂の一方又は両方がそれらの結合している窒素原子の結合するベンゼン環と結合して五員又は六員環を形成してもよい。R₃は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステル基を、R₄はアルキル基を、R₅及びR₆は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン基を、Xは一価の酸残基を、YはNH基、O又はSをそれぞれ表すものとする。また、nは0又は1から選ばれる整数であって、nが0のときはR₄もXも存在しない。

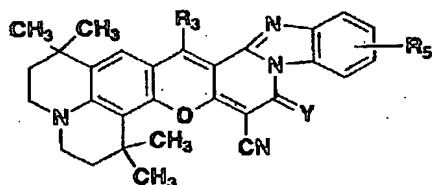
【請求項3】 化2に示す構造を有する請求項1又は2に記載のベンゾピラン環縮合化合物。ただし、YはNH基又はOを表すものとする。

【化2】



【請求項4】 化3に示す構造を有する請求項1又は2に記載のベンゾピラン環縮合化合物。ただし、R₃は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステル基を、R₅は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン基を、YはNH基またはOを表すものとする。

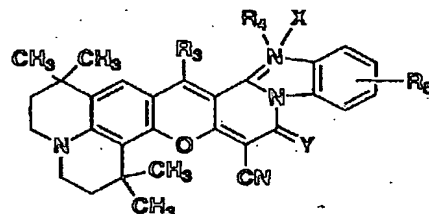
【化3】



【請求項5】 化4に示す構造を有する請求項1又は2

に記載のベンゾピラン環縮合化合物。ただし、R₃は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステル基を、R₄はアルキル基を、R₅は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン基を、Xは一価の酸残基を、YはNH基又はOを表すものとする。

【化4】



【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載のベンゾピラン環縮合化合物を含んでなる光増感剤。

【請求項7】 光増感剤として請求項1乃至5のいずれかに記載のベンゾピラン環縮合化合物を含んでなる光重合用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なベンゾピラン環縮合化合物、とりわけ、波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示すベンゾピラン環縮合化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光重合が多種多様の分野で頻用されるようになり、その用途は塗料や印刷インキのような印刷分野、プリント基板、超LSI、さらには、ホログラム記録のような電子分野にまで及んでいる。光重合は、光重合性化合物が光照射により光重合体を生成する性質を利用している。光重合性化合物は、一般に、紫外線に感受性を示し、光源には水銀灯のg線やi線、あるいは、高出力アルゴンレーザーの紫外外部発振線などが用いられていた。ところが、可視レーザー光を用いる画像記録技術が開発されたことに伴い、最近では、可視光により光重合可能な組成物の需要が高まりつつある。

【0003】前述のとおり、光重合性化合物は紫外線に感受性を示すので、これを可視光で重合させようとすると、光増感剤の使用が不可欠の技術要素になる。光増感剤に望まれる特性としては、記録光波長での吸光係数が大きいこと、種々の光重合性化合物を光増感し得ること、増感効率が大きいこと、溶媒に対する溶解性と他の配合成分との相溶性に優れていること、そして保存安定性に優れていることなどが挙げられる。

【0004】ところで、画像記録に供せられる光重合用組成物においては、通常、光増感剤以外に、光重合性化合物、重合開始剤、バインダー樹脂などが配合される。光増感剤以外の成分は、個々の用途に応じて多種多様の材料のなかから選択される。具体的には、所望の特性を

有する組成物を得るには、先ず光増感剤以外の成分を決定し、次に可視記録光に対して感度が高く、しかも光重合性化合物を効率的に増感する光増感剤を選別する方法が採用される。公知の光増感剤としては、例えば、特開昭54-151024号公報に開示されたメロシアニン色素、特開昭58-29803号公報に開示されたシアニン色素、特開昭59-56403号公報に開示されたスチルベン誘導体、特開昭63-23901号公報に開示されたクマリン化合物及び特開昭64-33104号公報に開示されたメチレンブルー誘導体などが挙げられる。これらの光増感剤はいずれも一長一短があり、多種多様の成分からなる光重合用組成物にあって前述のような特性を常に発揮し得るようなものではなく、特に波長500nm以上の可視光に対して良好な光増感能を示すものは殆ど知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 斯かる状況に鑑み、この発明の第一の課題は、波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示す化合物を提供することにある。

【0006】 さらに、この発明の第二の課題は、斯かる化合物の光増感剤としての用途を提供することにある。

【0007】 加えて、この発明の第三の課題は、光増感剤として斯かる化合物を含んでなる光重合用組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者が上記諸課題を解決すべく鋭意研究した結果、3-ベンズイミダゾリル-2-イミノクマリン化合物から誘導される一連のベンゾピラン環縮合化合物は波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示し、光重合性化合物を可視光により重合させる際の増感剤として極めて有用であることを見出した。

【0009】 すなわち、本発明は、前記第一の課題を、波長500nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物により解決するものである。

【0010】 本発明は、前記第二の課題を、このベンゾピラン環縮合化合物を含んでなる光増感剤により解決するものである。

【0011】 本発明は、前記第三の課題を、光増感剤として当該ベンゾピラン環縮合化合物を含んでなる光重合用組成物により解決するものである。

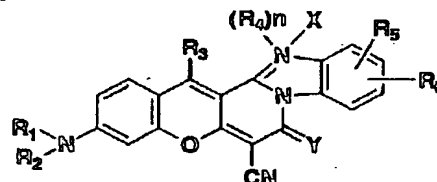
【0012】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態について説明すると、本発明は、波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示す新規なベンゾピラン環縮合化合物の発見に基づくものである。本発明でいうベンゾピラン環縮合化合物とは、それが斯かる波長域の可視光に対して光増感能を示すかぎり、その出所・由来、調製方法は問わない。本発明による好ましいベンゾピラン環縮合化合物の一例としては、例えば、下記の化1に示す構造を有す

るものが挙げられる。

【0013】

【化1】



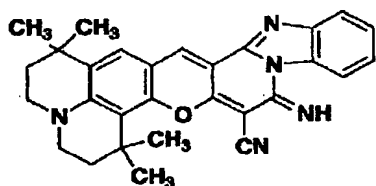
【0014】 化1において、R₁及びR₂はそれぞれ直鎖状又は分枝若しくは置換基を有するアルキル基を意味するものとし、直鎖状及び分枝を有するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-メチルプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基が、また、置換基を有するアルキル基としては、例えば、2-ブトキシエチル基、2-(2-エトキシ)エトキシエチル基、6-ブロモヘキシル基、2-カルボキシエチル基、3-スルホキシプロピル基、4-スルホキシブチル基、2-ヒドロキシエチル基、フェニルメチル基、4-ブトキシフェニルメチル基、4-ブチルフェニルメチル基などが挙げられる。なお、R₁とR₂の一方又は両方がそれらの結合している窒素原子の結合するベンゼン環と結合して五員又は六員環などの環状構造を形成してもよい。R₁及びR₂が炭素数6個以上のアルキル基であるベンゾピラン環縮合化合物は種々の溶剤に対して良好な溶解性を示し、また、光重合用組成物における他の成分との相溶性も良いという特徴がある。

【0015】 さらに化1において、R₃は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、又はエチルカルボキシル基、ブチルカルボキシル基、オクチルカルボキシル基、4-ブチルフェニルカルボキシル基、4-ヘキシルシクロヘキシルカルボキシル基などのカルボン酸エステル基を表す。R₄はメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基を、R₅及びR₆はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基又はスルホキシ基を表す。XはCH₃SO₄、C₂H₅SO₄、p-CH₃C₆H₄SO₃、Br、I、BF₄、PF₆、ClO₄、(C₆H₅)₃BC₄H₉を始めとする一価の酸残基を、また、YはNH基またはOを表す。ただし、nは0又は1から選ばれる整数であって、nが0のときはR₄もXも存在しない。個々のベンゾピラン環縮合化合物としては、例えば、化5乃至化15に示す構造を有するものが挙げられる。

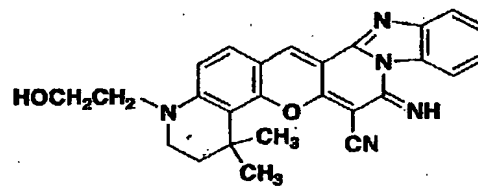
【0016】

【化5】

(4)

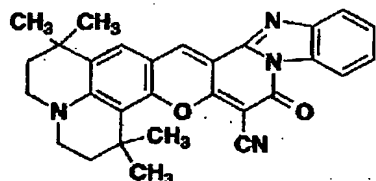


Y=NH
R₁=H
R₂=H



【0017】

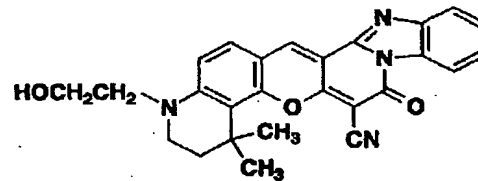
【化6】



Y=O
R₁=H
R₂=H

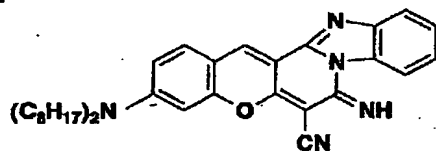
【0023】

【化12】



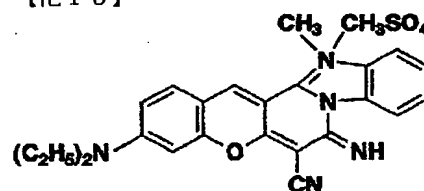
【0018】

【化7】



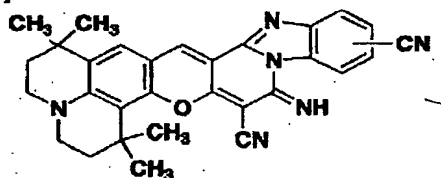
【0024】

【化13】



【0019】

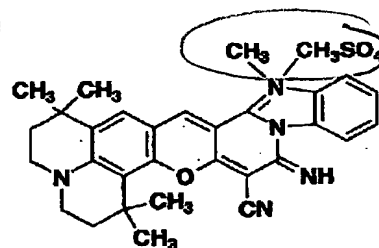
【化8】



Y=NH
R₂=CN
R₁=H

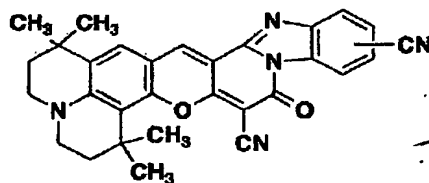
【0025】

【化14】



【0020】

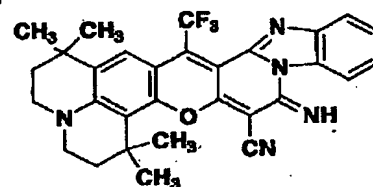
【化9】



Y=O
R₂=CN
R₁=H

【0026】

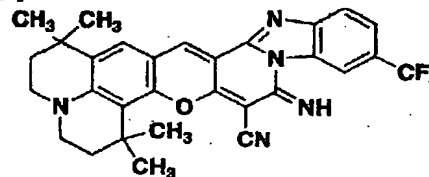
【化15】



Y=NH
R₁=CF₃
R₂=H

【0021】

【化10】



Y=NH
R₁=H
R₂=CF₃

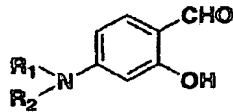
【0022】

【化11】

【0027】 斯かるベンゾピラン環縮合化合物は、通常、化学合成により調製される。一般的には、例えば、適宜の置換基を有する化16に示す構造のサリチルアルデヒドに、適宜の置換基を有する化17に示す構造のベンズイミダゾール誘導体を反応させ、化18に示す基本骨格を有するイミノクマリン誘導体を得る。そして、このイミノクマリン誘導体を中間体として用い、これにマロニトリルなどを反応させれば、目的とするベンゾピラン環縮合化合物が得られる。なお、斯かる合成方法については、例えば、独国特許公開第2, 253, 538号明細書などにも記載されている。

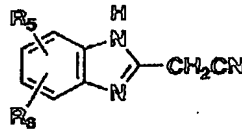
【0028】

【化16】



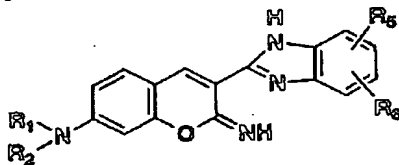
【0029】

【化17】



【0030】

【化18】



【0031】前述のとおり、本発明のベンゾピラン環縮合化合物は波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示すので、光重合性化合物に斯かる波長域の光を照射して光重合させる際の光増感剤として極めて有用である。本発明による光増感剤は、通常、光重合性化合物、光重合開始剤及びバインダー樹脂との組成物としての形態で用いられる。ただし、用途によってはバインダー樹脂を含まない形態もある。

【0032】光重合性化合物としては光重合性を有する通常のモノマー、オリゴマー、プレポリマー及びそれらの混合物が用いられ、これらは、通常、分子内にエチレン性二重結合を少なくとも1個有している。個々の光重合性化合物としては、例えば、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ポリエステルメタアクリレート、ポリアクリレート、エポキシメタアクリレートなどが挙げられる。

【0033】光重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、2,4,6-トリクロロメチル-s-トリアジン、ベンゾインアルキルエーテル、ビスイミダゾール、鉄-アレン錯体、チタノセン化合物、N-フェニルグリシン、ジフェニルヨードニウム塩などがある。有機過酸化物の例としては、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレート及び3,3',4,4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノンを含むパーオキシエステル、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルジオキシ)-3-ヘキサン及びジ-tert-ブチルパーオキサイドを含むジアルキルパーオキサイド、2,5-ビス(ヒドロパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサ

ン及びtert-ブチルヒドロパーオキサイドを含むヒドロパーオキサイド、ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルジオキシ)バリレート及び1,1-ビス(tert-ブチルジオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを含むパーオキシアセタール、そして、エチルメチルケトンを含むケトンパーオキサイドが挙げられる。これらは、必要に応じて、適宜組合せて用いられる。

【0034】バインダー樹脂も通常一般のものを用いればよく、個々のバインダー樹脂としては、例えば、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルカルバゾール、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチレンオキサイド、ポリブチルメタアクリレート、スチレン-マレイン酸エステル、ポリメチルメタアクリレート-メタアクリル酸系、ポリ-N-ビニルピロリドン-グリシジルメタアクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0035】本発明による光増感剤は当該ベンゾピラン環縮合化合物を1種又は2種以上含んでなり、通常、光重合開始剤に対して0.1乃至10重量部、望ましくは、0.5乃至5重量部用いられる。したがって、本発明の光増感剤を含んでなる光重合用組成物は、光増感剤1重量部に対して、光重合性モノマーを1乃至1,000重量部、望ましくは、10乃至500重量部加え、必要に応じて、さらに、バインダー樹脂を1,000重量部まで、望ましくは、500重量部含有せしめて調製される。必要に応じて、それ以外に、例えば、ヒドロキノン、ピロガロール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのキノン系又はフェノール系の熱重合禁止剤や、フタル酸エステルやアジピン酸エステルを含む飽和又は不飽和カルボン酸エステルを始めとする公知の可塑剤を配合してもよい。なお、重合方法も特に制限はなく、公知の光ラジカル重合法及び光イオン重合法のいずれも適用することができる。

【0036】以下、本発明の実施の形態につき、実施例に基づき説明する。

【0037】

【実施例1 化5で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】2-シアノメチルベンズイミダゾール2.3gと1,1,7,7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-エチルジアルデヒド4.06gをエチルアルコール200mlに溶解し、ピペリジン11mlを加え、24時間加熱還流した。反応物を室温まで冷却し、析出する結晶を濾取した。エチルアルコールで洗浄し、化19で表される中間体を2.1g得た。

【0038】この結晶を8.3gとり、マロノニトリルを1.3g加え、エチルアルコール80ml中で12時間加熱還流した後、室温まで冷却し、析出する結晶を濾取した。クロロホルムで再結晶し、化5に示す輝緑色結晶を8.0g得た。

【0039】化5に示される化合物の融点は255-2

60℃であり、塩化メチレン中で波長564nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 8.39 (1H, s)、7.57-7.18 (5H, m)、3.61-3.22 (4H, m)、2.01-1.25 (16H, m)。

【0040】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0041】

【実施例2 化6で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】実施例1の方法により得た化5に示される化合物6gを、濃塩酸50ml中、100℃で24時間加熱して反応させた後、室温まで冷却し、反応物に10%苛性ソーダ水溶液を加えて中和した。析出した結晶を濾取し、蒸留水で洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、N、N-ジメチルホルムアミドより再結晶したところ、化6に示す濃褐色結晶が2.5g得られた。

【0042】化6に示される化合物の融点は320-326℃であり、塩化メチレン中で波長568nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 8.46 (1H, s)、7.80-7.28 (5H, m)、3.74-3.25 (4H, m)、2.1-1.20 (16H, m)。

【0043】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0044】

【実施例3 化7で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】2-シアノメチルベンズイミダゾールと、4-N, N-ジオクチルアミノサリチルアルデヒドを実施例1と同様に反応させて化20で表される中間体を得、次いでマロノニトリルと反応させ化7で表される化合物を得た。

【0045】化7に示される化合物の融点は160-162℃であり、塩化メチレン中で波長552nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 8.8 (1H, m)、8.4 (1H, s)、7.9-7.7 (1H, m)、7.6-7.2 (3H, m)、6.7-6.4 (2H, m)、3.5-3.1 (4H, m)、2.0-1.1 (24H, m)、1.1-0.7 (6H, m)。

【0046】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0047】

【実施例4 化8で示されるベンゾピラン環縮合化合物

の合成】5-シアノ-2-シアノメチルベンズイミダゾールと、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ユロリジルアルデヒドを実施例1と同様に反応させて化21で表される中間体を得、次いでマロノニトリルと反応させ化8で表される化合物を得た。

【0048】化8に示される化合物の融点は290-293℃である。HPLCでは1対1の2ピークを示し、各々のピークの吸収スペクトルを測定すると全く同一であり、568nm (塩化メチレン中) に吸収極大を示した。DMSO-d₆中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 9.1 (0.5H, d)、8.91 (0.5H, d)、8.4 (0.5H, s)、8.3 (1.5H, br)、8.0 (0.5H, d)、7.8 (0.5H, d)、7.6 (0.5H, dd)、7.6 (0.5H, dd)、7.3 (0.5H, s)、7.2 (0.5H, s)、3.6-3.4 (4H, m)、2.0-1.8 (4H, m)、1.7 (3H, s)、1.7 (3H, s)、1.4 (6H, s)。吸収スペクトル及び¹HNMRの結果からこの化合物は5位乃至6位にシアノ基が結合した異性体の1対1の混合物とみなされる。

【0049】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0050】

【実施例5 化9で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】実施例4の方法により得た化8に示される化合物を、実施例2と同様に濃塩酸中反応せしめ、化9で表される化合物を得た。

【0051】化9に示される化合物の融点は350℃以上である。HPLCでは1対1の2ピークを示し、各々のピークの吸収スペクトルを測定すると全く同一であり、565nm (メタノール中) に吸収極大を示した。DMSO-d₆中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 9.3-7.5 (6H, m)、3.6-3.4 (4H, m)、2.0-1.2 (16H, m)。吸収スペクトル及び¹HNMRの結果からこの化合物は5位乃至6位にシアノ基が結合した異性体の1対1の混合物とみなされる。

【0052】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0053】

【実施例6 化10で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】2-シアノメチル-5-トリフルオロメチルベンズイミダゾールと、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ユロリジルアルデヒドを実施例1と同様に反応させて化22で表される中間体を得、次いでマロノニトリルと反応させ化10で表される化合物を得た。

【0054】化10に示される化合物の融点は268-272℃であり、塩化メチレン中で波長565nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 9.1-7.3 (6H, m)、3.7-3.2 (4H, m)、2.2-1.2 (16H, m)。

【0055】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0056】

【実施例7 化11で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】2-シアノメチルベンズイミダゾールと、4,4-ジメチル-6-ホルミル-5-ヒドロキシ-1-ヒドロキシエチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを実施例1と同様に反応させて化23で表される中間体を得、次いでマロノニトリルと反応させ化11で表される化合物を得た。

【0057】化11に示される化合物の融点は234-235℃であり、塩化メチレン中で波長547nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 8.7 (1H, d)、8.6 (1H, s)、7.7 (1H, d)、7.6 (1H, d)、7.3 (2H, m)、6.9 (1H, d)、3.8 (4H, m)、3.5 (2H, m)、1.9 (2H, m)、1.6 (6H, s)。

【0058】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0059】

【実施例8 化12で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】実施例4の方法により得た化11に示される化合物を、実施例2と同様に濃塩酸中反応せしめ、化12で表される化合物を得た。

【0060】化12に示される化合物の融点は310℃以上であり、塩化メチレン中で波長554nmに吸収極大を示した。DMSO-d₆中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 8.7 (1H, d)、8.6 (1H, s)、7.7 (1H, d)、7.6 (1H, d)、7.3 (2H, m)、6.9 (1H, d)、3.8 (4H, m)、3.5 (2H, m)、1.9 (2H, m)、1.6 (6H, s)。

【0061】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0062】

【実施例9 化13で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】化24で示される化合物とジメチル硫酸を5時間120℃で加熱攪拌した。室温まで冷却後アセトンを加え攪拌の後析出結晶を濾取した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後アセトンにて再結晶し

化13で表される化合物を得た。

【0063】化13に示される化合物の融点は235℃であり、メタノール中で波長556nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 9.2-6.4 (9H, m)、5.1-4.1 (4H, m)、4.5 (3H, s)、3.7 (3H, s)、1.3 (6H, t)。

【0064】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0065】

【実施例10 化14で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】化5で示される化合物とジメチル硫酸を実施例9と同様に反応し化14で表される化合物を得た。

【0066】化14に示される化合物の融点は185-255℃であり、メタノール中で波長566nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 9.2-7.7 (6H, m)、4.6 (1H, s)、3.7-3.6 (7H, m)、2.0-1.3 (16H, m)。

【0067】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0068】

【実施例11 化15で示されるベンゾピラン環縮合化合物の合成】2-シアノメチルベンズイミダゾールと、8-ヒドロキシ-4,4,7,7-テトラメチル-9-トリフルオロアセチルユロリジンを実施例1と同様に反応させて化25で表される中間体を得、次いでマロノニトリルと反応させ化15で表される化合物を得た。

【0069】化15に示される化合物の融点は185-190℃であり、塩化メチレン中で波長585nmに吸収極大を示した。重クロロホルム中での¹HNMRスペクトルは以下の通りである。δ (TMS, ppm) 8.6 (1H, d)、7.6 (1H, s)、7.4 (1H, d)、7.2 (1H, t)、7.0 (1H, t)、3.4-3.3 (4H, m)、1.9-1.7 (4H, m)、1.7 (3H, s)、1.2 (3H, s)。

【0070】本例のベンゾピラン環縮合化合物は、光重合性化合物に可視光を照射して重合させる際の光増感剤として有用である。

【0071】

【実施例12 光重合用組成物】エチルセロソルブ900重量部に光重合性モノマーとしてペンタエリスリトールアクリレートと100重量部、バインダー樹脂としてアクリル酸-メタアクリル酸共重合体を100重量部、そして、光重合開始剤として3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンを8重量部それぞれ加え、さらに、光増感剤として実施

例1乃至11の方法により調製したベンゾピラン環縮合化合物のいずれかを3重量部加えて11種類の光重合用組成物を調製した。

【0072】次に、常法にしたがって、この組成物を表面処理した砂目立てアルミ板に均一に塗布して感光層を形成せしめた後、酸素による重合阻害を防止すべく、感光層の外側にポリビニルアルコール層を形成した。そして、500Wキセノン灯をもって、20分間露光した後、常法にしたがって現像した。同時に、本発明のベンゾピラン環縮合化合物に代えて公知のクマリン系光増感剤を用いる系を設け、上記と同様に処置して対照とした。結果を図1乃至9に示す。

【0073】図1乃至9から明らかなように、公知のクマリン系光増感剤が波長380乃至540nmの可視光に対してしか光増感能を示さないところ、本発明のベンゾピラン環縮合化合物は約400乃至約700nmという、極めて広い波長域の可視光に対して光増感能を示すことが明らかとなった。特に、長波長側の500nm以上の波長域は、実用上の満足できる光増感剤がなかった領域である。本発明のベンゾピラン環縮合化合物がこのように広い波長域の可視光に対して光増感能を示すことは、光重合用組成物に配合する成分の選択の幅を大いに広げるものである。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は波長500nm以上の可視光に対して光増感能を示す新規なベンゾピラン環縮合化合物の発見に基づくものである。したがって、本発明のベンゾピラン環縮合化合物はアルゴンイオンレーザーのみでなく、斯かる波長域の可視光、例えば、ハロゲンランプ、YAGレーザーの第二高調波及びヘリウム-ネオンレーザーなどを照射して光重合させる際の光増感剤として極めて有用であり、これら可視光を用いる、例えば、印刷製版用PS版、プリント基板用レジスト、デジタルカラープルーフ、ホログラム記録、光キュア接着剤、塗料、印刷用インキを始めとする諸分野において多種多様の用途を有する。

【0075】本発明は斯くも顕著な作用効果を奏する発明であり、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による化5で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

【図2】本発明による化6で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

【図3】本発明による化7で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

【図4】本発明による化9で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

【図5】本発明による化10で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

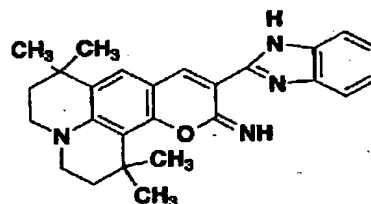
【図6】本発明による化11で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

【図7】本発明による化12で示されるベンゾピラン環縮合化合物の光増感能を示す図である。

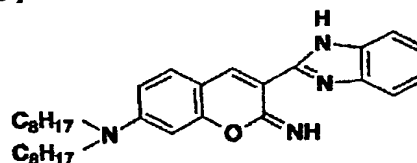
【図8】公知の化26で示されるクマリン系光増感剤の光増感能を示す図である。

【図9】公知の化27で示されるクマリン系光増感剤の光増感能を示す図である。

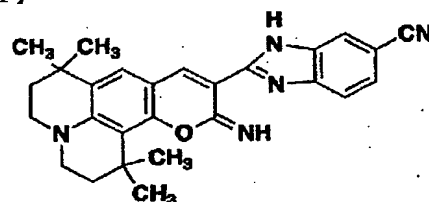
【化19】



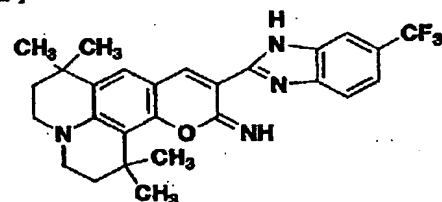
【化20】



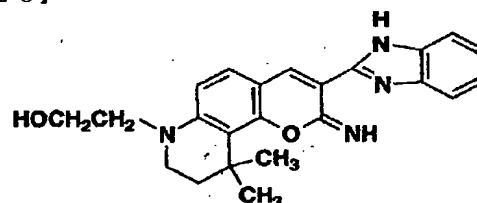
【化21】



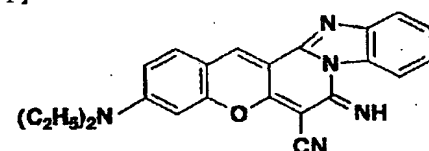
【化22】



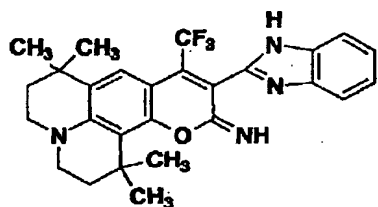
【化23】



【化24】

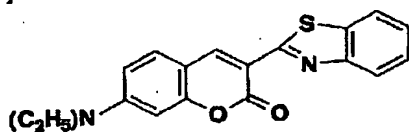
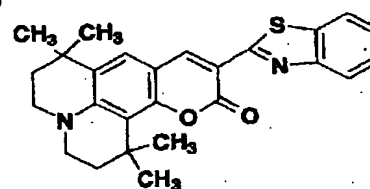


【化25】



【化 2 6】

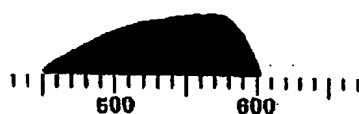
【化 2 7】



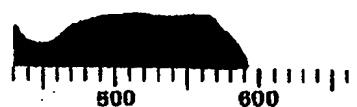
【図 1】



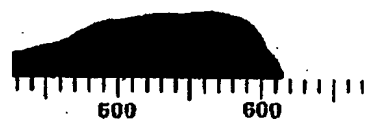
【図 2】



【図 3】



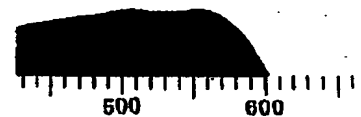
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 安井 茂男

岡山県岡山市藤田錦566番139 株式会社日
本感光色素研究所内